

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年3月11日 (11.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/020736 A1

- (51) 国際特許分類: D21H 17/29, 17/44 歌山市 湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010867
- (22) 国際出願日: 2003年8月27日 (27.08.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-247754 2002年8月27日 (27.08.2002) JP
特願2002-252659 2002年8月30日 (30.08.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 久保田 和男 (KUBOTA, Kazuo) [JP/JP]; 〒640-8580 和歌山県 和歌山市 湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 明和 善平 (MEIWA, Zenbei) [JP/JP]; 〒640-8580 和歌山県 和歌山市 湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 高橋 広通 (TAKAHASHI, Hiromichi) [JP/JP]; 〒640-8580 和歌山県 和歌山市 湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 長谷部 佳宏 (HASEBE, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒640-8580 和歌山県 和歌山市 湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).
- (74) 代理人: 古谷 聡, 外(FURUYA, Satoshi et al.); 〒103-0007 東京都中央区日本橋浜町2-17-8 浜町花長ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PAPER QUALITY IMPROVER

(54) 発明の名称: 紙質向上剤

(57) Abstract: An internal additive for improving the qualities (such as stiffness and bulk) of pulp sheet, which consists of a polymer emulsion containing a natural cationic polymer (A) or a synthetic cationic polymer (A') and particles (B) of a polymer comprising constituent units derived from a vinyl monomer.

(57) 要約: 本発明はパルプシートの剛度、嵩などの紙質を向上させる内添用添加剤を提供する。本発明は、天然系カチオン性ポリマー (A) または合成系カチオン性ポリマー (A') と、ビニルモノマー由来の構成単位を含有するポリマー粒子 (B) とを含むポリマーエマルションからなる内添用紙質向上剤である。

明細書

紙質向上剤

技術分野

本発明は、パルプシートの紙質向上に有用な内添用の添加剤に関する。

従来の技術

近年、環境への負担軽減や輸送コスト削減等の目的による紙の軽量化、抄造速度の高速化、脱墨パルプの増配合等により、紙の厚みが低下している。嵩高い紙が望まれる一方で、紙の剛度は厚みの3乗に比例するため、紙厚の低下は剛度の低下を引き起こす。

紙の剛度は、高級感、抄造時や印刷時等の操業性、箱などの耐久性等に大きく影響を与え、剛度の低下は低級感を与える、操業時の紙詰まり、箱などの膨れを引き起こす。

剛度を向上させる技術として、(1)単位パルプ量(坪量)を多くする、(2)紙力剤を用いる、等の方法が挙げられるが、(1)では必要なパルプ量が増加することや紙が重くなること、(2)は紙力(紙の破れにくさ)は向上し、剛度もある程度向上するが、満足するレベルには到達しない、等の問題がある。

特開平8-170296号公報には、紙の内添剤としてメルカプト基を有するカチオン性のポリビニルアルコールを分散剤としたビニルモノマーあるいはジエン系モノマーの重合体微粒子からなる紙用の内添剤が開示されており、特開平11-302992号公報では、デンプンを糊化することなくデンプン粒子の形態

を保持しつつ、（メタ）アクリルアミドを含むモノマーをグラフト共重合して得られるグラフト化デンプンを主成分とする製紙用添加剤が開示されているが、これらは、剛度に関しては或る程度の改善はされるものの、未だ不十分であった。

また、紙の嵩を向上させる技術として、特許第 2 9 7 1 4 4 7 号公報には多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物が、特許第 3 2 8 3 2 4 8 号公報には離水度が 4 % 以上でかつ嵩、白色度、不透明度の 2 つ以上を向上する紙質向上剤が開示されているが、剛度の向上も望まれている。

本発明の開示

本発明の課題は、パルプシートの剛度、嵩などを向上させる内添用紙質向上剤を提供することである。特に、剛度向上剤として有用な内添用紙質向上剤を提供することである。

本発明は、天然系カチオン性ポリマー（A）と、少なくともビニルモノマー由来の構成単位を含有するポリマー粒子（B）とを含むポリマーエマルションからなる内添用紙質向上剤に関する。

また、本発明は、パルプシートの表面及び／又は内部に、上記本発明の内添用紙質向上剤を存在させたパルプシートに関する。

また、本発明は、上記本発明の内添用紙質向上剤とパルプを接触させるパルプシートの紙質向上方法に関する。

本発明は、上記内添用紙質向上剤を抄紙時パルプスラリーに添加することによるパルプシートの紙質向上方法を提供する。さらに上記内添用紙質向上剤の剛度向上剤としての用途も提供する。

本発明は、水溶液（7重量％）粘度が20 mPa・s（50℃）以上であり、窒素含量が1.0重量％以下である合成系カチオン性ポリマー（A'）と、ビニルモノマー由来の構成単位を有するガラス転移温度（T_g）が90℃以下であるポリマー粒子（B）とを含有するポリマーエマルジョンからなる内添用紙質向上剤に関する。

本発明は、天然系カチオン性ポリマー（A）または合成系カチオン性ポリマー（A'）と、少なくともビニルモノマー由来の構成単位を含有し、ガラス転移温度（T_g）が90℃以下であるポリマー粒子（B）とを含むポリマーエマルジョンからなる内添用紙質向上剤に関する。合成系カチオン性ポリマー（A'）は水溶液（7重量％）粘度が20 mPa・s（50℃）以上であり、窒素含量が1.0重量％以下である合成系カチオン性ポリマーを含む。

発明の詳細な説明

本発明の内添用紙質向上剤は、天然系カチオン性ポリマー（A）と少なくともビニルモノマー由来の構成単位を含有するポリマー微粒子（B）とを含むエマルジョンからなる。本発明の内添用紙質向上剤が、剛度や嵩を著しく向上させる理由は必ずしも明らかではないが、天然系ポリマーは、パルプと類似構造であるために、パルプとの親和力が非常に強く、従来技術であるポリビニルアルコールに代表される合成系ポリマーとビニルモノマーを重合した微粒子からなる剤に比べ、著しい定着量の向上、定着後もしくは乾燥加熱時の剤のパルプ表面での濡れ拡がり性の向上による効率向上、剤／パルプ界面の固定化力向上等により、剛度や嵩が向上しているものと推察される。本発明の内添用紙質向上剤は剛度を向上効果

が顕著であるので、剛度向上の目的で用いることが好ましい。

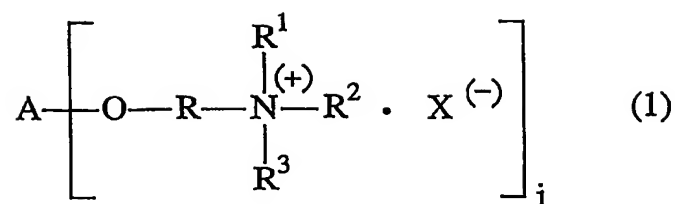
また、本発明の内添用紙質向上剤は、水溶液（7重量%）粘度が20 mPa・s（50℃）以上であり、窒素含量が1.0重量%以下である合成系カチオン性ポリマー（A'）と、ビニルモノマー由来の構成単位を有するガラス転移温度（T_g）が90℃以下であるポリマー粒子とを含有するポリマーエマルジョンからなる内添用紙質向上剤からなる。合成系ポリマーであっても特定の物質値を有することで、パルプとの親和力が強いと考えられる。

<天然系カチオン性ポリマー（A）>

本発明において使用される天然系カチオン性ポリマー（A）は、天然物より抽出や精製等の操作で得られるポリマー及びそのポリマーを化学的に修飾したものである。ポリマー骨格にグルコース残基を有するもの（澱粉残基やセルロース残基等）が好ましく、例えば、カチオン性澱粉若しくはカチオン性セルロース（特に水溶性でカチオン基が4級アンモニウムカチオン基であるものが好ましい）などが挙げられ、一種以上を単独で用いてもよいし、二種以上の混合物として用いてもよい。

カチオン基とは、アンモニウム基、又はアミノ基が酸で中和されたものを含む。好ましくは、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、ギ酸、マレイン酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、アジピン酸、乳酸等により中和されたものを含む。

カチオン性澱粉又はカチオン性セルロースとしては例えば次式（1）に表わされるものが好ましい。



(式中、

A：澱粉残基又はセルロース残基、

R：アルキレン基又はヒドロキシアルキレン基、

R¹、R²、R³：同じか又は異なって、アルキル基、アリール基、アラルキル基又は式中の窒素原子を含んで複素環を形成してもよい。

X⁻：アンモニウム塩の対イオンを示す。

i：正の整数を示す。) 。

澱粉残基又はセルロース残基としては、澱粉又はセルロースから水酸基を i 個除いたものが好ましく挙げられる。

Rとしては、好ましくは炭素数 1～12、更に好ましくは炭素数 1～3 のアルキレン基又はヒドロキシアルキレン基が好ましく、ヒドロキシプロピレン基が特に好ましい。

R¹、R²、R³は、好ましくは炭素数 1～12、更に好ましくは炭素数 1～3 のアルキル基であり、メチル基、エチル基、i-プロピル基、n-プロピル基等が挙げられる。X⁻の具体例としては、塩素、ヨウ素、臭素等のハロゲンイオン、硫酸、スルホン酸、メチル硫酸、リン酸、硝酸等の有機アニオン等が挙げられる。

i は、前述のカチオン置換度に対応して、決められる。

本発明において、天然系カチオン性ポリマーは公知の方法で製造される。例え

ばカチオン化剤を用い、コーンスターチ等を水／アルコール系にてカチオン化した後、酢酸中和、水洗、乾燥する。分子量（水溶液粘度）調整は一般的には、カチオン化されたスラリーに塩酸等の強酸を加え、加温することにより容易に行われる。

カチオン性澱粉は例えばアルカリ性条件下で、とうもろこし、馬鈴薯、タピオカ、小麦、米等からの生澱粉や化工澱粉にグリシジルトリメチルアンモニウムクロライド又は3-クロル-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドを反応させて得る事ができる。又、ジメチルアミノエチル化澱粉を4級化して得ることもできる。更に、澱粉に4-クロルブテントリメチルアンモニウムクロライドを反応させて得ることもできる。一方、カチオン性セルロースは例えばヒドロキシエチルセルロースに上記の反応を行うことにより得ることができる。

天然系カチオン性ポリマーの窒素含量は、剛度向上の観点から0.05～1重量％が好ましく、0.07～0.9重量％が特に好ましい。剛度向上効果の点で、窒素重量％（以下、N％と表記する）は0.05重量％以上が好ましく、また剛度向上効果の点で、1重量％以下が好ましい。N％はケルダール法（JIS K 8001）で分析する。

天然系カチオン性ポリマーは、取り扱いの利便性やハンドリング性の他、生産性等を考慮した場合、エマルションの高固形分化が望まれることから、本発明の効果を阻害しない範囲で低分子量化することができる。天然系カチオン性ポリマーの分子量を水溶液粘度に置き換えて表した場合、50℃、7重量％水溶液粘度（B型粘度計、ローターNo. 2、60rpm）として40～10,000mPa・sが好ましく、50～8,000mPa・sがより好ましい。

天然系カチオン性ポリマーは、本発明の効果を阻害しない限り、老化防止等のためにヒドロキシアルキル基などのエーテル基やアセチル基などのエステル基などの官能基を導入してもよい。

本発明において、重合安定性や機械的安定性の向上を図る目的で、天然系カチオン性ポリマーに天然系カチオン性ポリマー以外の、例えば合成系カチオン性ポリマーや非イオン性ポリマーを併用し用いても良い。合成系カチオン性ポリマーとしてはカチオン化ポリビニルアルコール、非イオン性ポリマーとしては、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、可溶性澱粉等の半合成水溶性高分子；ポリビニルアルコール等の合成水溶性高分子が好ましい。天然系カチオン性ポリマー以外のポリマーの使用量は、ポリマー粒子（B）を構成するビニルモノマー 100 重量部に対して、0～100 重量部用いることが好ましく。0～50 重量部用いることがさらに好ましい。

<合成系カチオンポリマー（A'）>

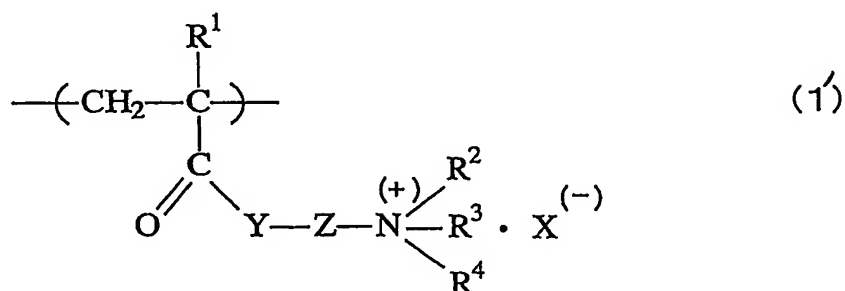
本発明において使用される合成系カチオン性ポリマーは、窒素含量（N%：ケルダール法にて分析）が 0.05 重量%以上が好ましく、0.07 重量%以上が更に好ましく、0.1 重量%以上が特に好ましく、また、1.0 重量%以下が好ましく、0.9 重量%以下が更に好ましく、0.7 重量%以下が特に好ましい。この範囲の窒素含量になるように、ポリマーにカチオン基が存在するものが好ましい。カチオン基の導入は、カチオン性モノマーを重合してもよく、ポリマーにカチオン基を、反応等により導入してもよい。この範囲の窒素含量において本発明の剛度や嵩等の紙質向上効果が充分に得られる。

カチオン基としては、アンモニウム基又はアミノ基が、塩酸、硫酸、硝酸、酢

酸、ギ酸、マレイン酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、アジピン酸、乳酸等により中和されたものであってもよい。

本発明に用いられる合成系カチオン化ポリマーの分子量を、水溶液粘度に置き換えて表した場合、後述する測定方法（Ｂ型粘度計、６０ｒｐｍ、５０℃）において、７重量％水溶液粘度が、２０ｍPa・s以上が好ましく、４０ｍPa・s以上が好ましく、６５ｍPa・s以上が更に好ましく、上限は、１０，０００ｍPa・s以下が好ましく、８，０００ｍPa・s以下が更に好ましく、５，０００ｍPa・s以下が特に好ましい。この範囲内では、カチオン性ポリマーの取り扱い性がよく、エマルジョンを高固形分化でき、さらにパルプシートの剛度や嵩等の紙質向上を達成する点で好ましい。

合成系カチオン性ポリマーとしては、重合性の不飽和基（例えば、ビニル基、ビニレン基、ビニリデン基、アリル基等）を有するモノマー由来のカチオン性の重合単位、好ましくは一般式（１'）、（２）～（５）で表わされる（メタ）アクリル酸系、スチレン系、ビニルピリジン系、ビニルイミダゾリン系、ジアリルアミン系重合単位を有するカチオン性ポリマーが挙げられる。



(式中、

R^1 : 水素原子又はメチル基

R^2 、 R^3 、 R^4 : 同じか又は異なっており、水素原子、炭素数 1 ~ 22 のアルキル基
又は置換アルキル基

Y : $-O-$ 又は $-NH-$

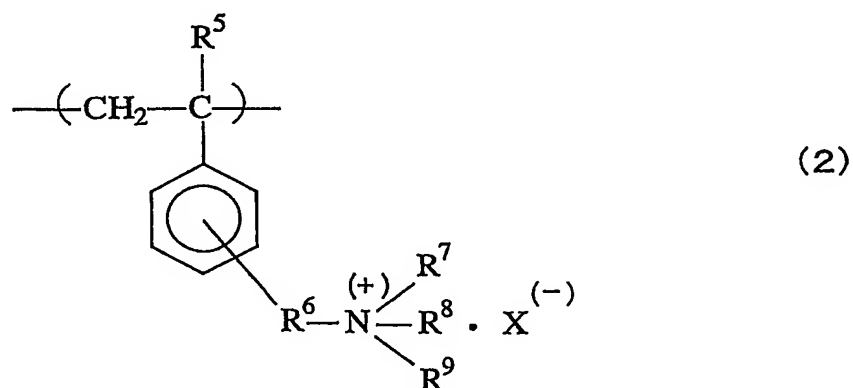
Z : 炭素数 1 ~ 12 のアルキレン基又はヒドロキシアルキレン基

X^- : アニオンを示す。) 。

Z としては、炭素数 2 ~ 6、更に 1 ~ 3 のアルキレン基又はヒドロキシアルキレン基が好ましく、ヒドロキシプロピレン基が特に好ましい。

R^2 、 R^3 、 R^4 は、好ましくは炭素数 1 ~ 12、更に好ましくは炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、メチル基、エチル基、*i*-プロピル基、*n*-プロピル基等が挙げられる。

X^- の具体例としては、塩素、ヨウ素、臭素等のハロゲンイオン、硫酸、スルホン酸、メチル硫酸、リン酸、硝酸等の有機アニオン等が挙げられる。



(式中、

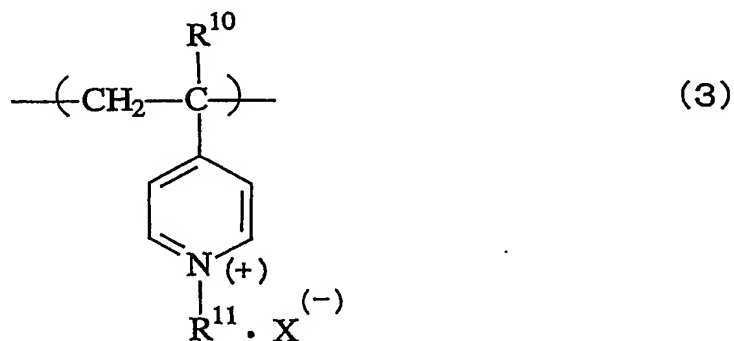
R^5 ：水素原子又はメチル基

R^6 ：炭素数 1 ～ 3 のアルキレン基

R^7 、 R^8 、 R^9 ：同じか又は異なっており、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 22 のアルキル基

X^- ：前記と同じ意味を示す。) 。

R^6 は、好ましくはメチレン基である。また、 R^7 、 R^8 、 R^9 は、好ましくは炭素数 1 ～ 12、更に好ましくは炭素数 1 ～ 3 のアルキル基であり、メチル基、エチル基、*i*-プロピル基、*n*-プロピル基等が挙げられる。置換基としては、水酸基、ハロゲン原子が含まれる。 X^- の具体例としては、前述のものが挙げられる。スチレン系重合単位は、パラ位に置換基を有するものが好ましい。



(式中、

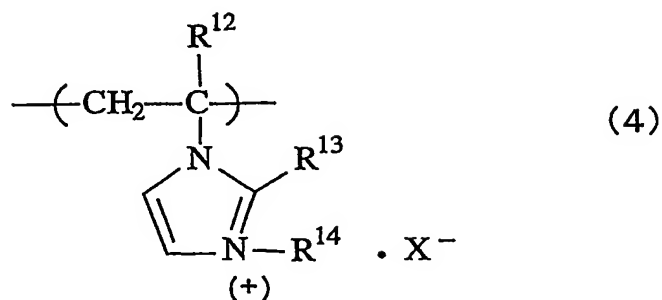
R^{10} ：水素原子又はメチル基

R^{11} ：水素原子又は炭素数 1 ～ 22 のアルキル基

X^- ：前記と同じ意味を示す。) 。

R^{11} としては、好ましくは炭素数 1 ～ 12、更に好ましくは炭素数 1 ～ 3 のアル

キル基であり、メチル基、エチル基、i-プロピル基、n-プロピル基等が挙げられ、特に好ましくはメチル基である。X⁻の具体例としては、前述のものが挙げられる。



(式中、

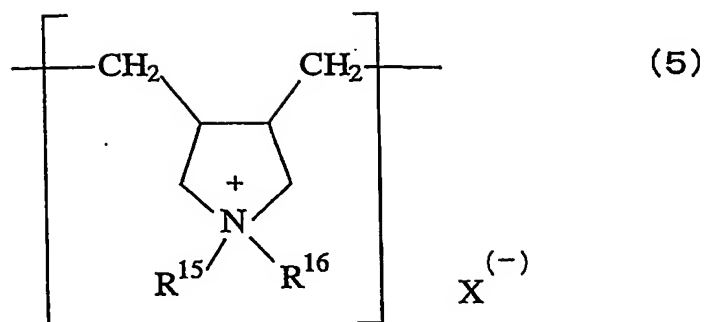
R¹²：水素原子又はメチル基

R¹³：水素原子又は炭素数1～3のアルキル基

R¹⁴：水素原子又は炭素数1～22のアルキル基

X⁻：前記と同じ意味を示す。)

R¹³としては、水素原子又はメチル基が好ましく、水素原子が更に好ましい。R¹⁴としては、好ましくは炭素数1～12、更に好ましくは炭素数1～3のアルキル基であり、メチル基、エチル基、i-プロピル基、n-プロピル基等が挙げられ、特に好ましくはメチル基である。X⁻の具体例としては、前述のものが挙げられる。



(式中、

R^{15} 、 R^{16} ：同じか又は異なって、水素原子又は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基を示す。

X^- ：前記と同じ意味を示す。) 。

R^{15} 、 R^{16} としては、好ましくは、同一又は異なって、水素原子、メチル基、エチル基、i-プロピル基、n-プロピル基等が挙げられる。 X^- の具体例としては、前述のものが挙げられる。

本発明の合成系カチオン性ポリマーは、非イオン性の重合単位を含む共重合体であることが好ましい。非イオン性の重合単位は、親水性の非イオン性重合単位であることが更に好ましい。ここで、重合単位が親水性とは、有機概念図－基礎と応用－（甲田善生著、三共出版株式会社、昭和 59 年 5 月 10 日発行）において、重合単位が得られる基となるモノマーの無機性（I）と有機性（O）の比率 $[\text{I}/\text{O}]$ が、0.60 以上であることを意味し、好ましくは 1.00 以上、更に好ましくは 1.30 以上である。

非イオン性の重合単位は、非イオン性のモノマーと共重合することにより得ることができる。このような非イオン性のモノマーとして、ビニルアルコール；N-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリルアミド、ヒドロキシエチル（メタ）アク

リレート、N-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリルアミド等のヒドロキシアルキル（炭素数1～8）基を有する（メタ）アクリル酸エステル又は（メタ）アクリルアミド；ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート（エチレングリコールの重合度1～30）等の多価アルコールの（メタ）アクリル酸エステル；（メタ）アクリルアミド；N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-n-プロピル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N-t-ブチル（メタ）アクリルアミド、N-イソブチル（メタ）アクリルアミド等のアルキル（炭素数1～8）（メタ）アクリルアミド；N，N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジエチル（メタ）アクリルアミド等のジアルキル（総炭素数2～8）（メタ）アクリルアミド；ジアセトン（メタ）アクリルアミド；N-ビニルピロリドン等のN-ビニル環状アミド；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート等のアルキル（炭素数1～8）基を有する（メタ）アクリル酸エステル；N-（メタ）アクロイルモルホリン等の環状アミド基を有する（メタ）アクリルアミド等が例示される。

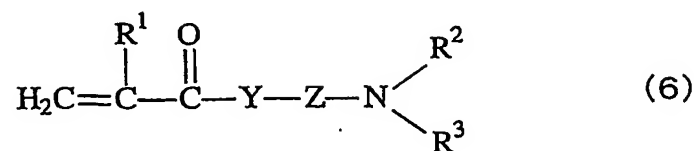
合成系カチオン性ポリマーが、前述の窒素含量となるように、非イオン性の重合単位を有していることが好ましい。

本発明において合成系カチオン性ポリマーは、それぞれ公知の下記の合成法1又は2により合成することができる。

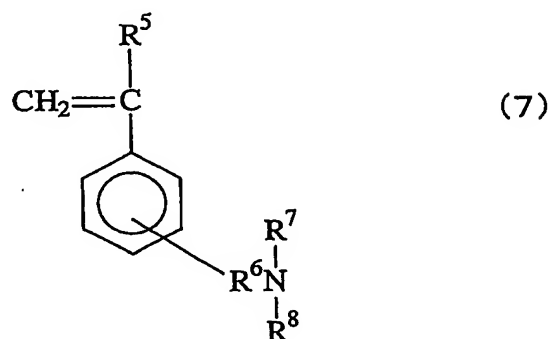
合成法1．下記一般式（6）、（7）、（8）、（9）、（10）で表わされるモノマーを重合した後、その反応物を、酸で中和する又は4級化剤で4級化する方法。

合成法2．下記一般式（6）、（7）、（8）、（9）、（10）で表わされ

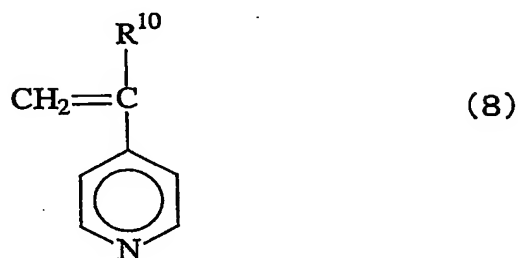
るモノマーを、酸で中和する又は４級化剤で４級化させた後、重合する方法。



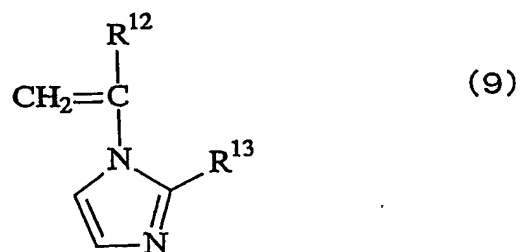
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 Y 、 Z : 前述と同じ意味を示す。)



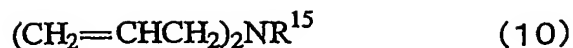
(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 は前記の意味を示す。)



(式中、 R^{10} は前記の意味を示す。)



(式中、 R^{12} 、 R^{13} は前記の意味を示す。)



(式中、 R^{15} は前記の意味を示す。)

合成法 1、合成法 2 において、モノマーの重合は、公知のラジカル重合法、例えば溶液重合法により製造できる。

重合開始剤としては、例えば過酸化ナトリウム等の過酸化物、2、2' アゾビス(2-アミジノプロパン) ハイドロクロライド等のアゾ化合物が挙げられる。溶媒としては、水；メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類が好ましい。

反応温度、反応時間は、モノマーにより適宜決められるが、3～15時間、50～100℃で反応を行うことが好ましい。

分子量の制御は重合温度、重合開始剤の種類及び量、モノマー濃度等の重合条件を適宜選択することにより行うことができる。本発明で用いられる合成系カチオン性ポリマーは、前述の窒素含量となるように、前述の非イオン性モノマーを共重合させることが好ましい。

酸中和物を得るための好ましい酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、ギ酸、マレイン酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、アジピン酸、スルファミン酸、トルエンスルホン酸、乳酸、ピロリドン-2-カルボン酸、コハク酸などが挙げられ、上記 4 級アンモニウム塩を得るための好ましい 4 級化剤としては、塩化メチル、塩化エチル、臭化メチル、ヨウ化メチル等のハロゲン化アルキル、硫酸ジメチル、硫酸ジエチル、硫酸ジ-n-プロピル等の一般的なアルキル化剤が挙げられる。

本発明において、重合安定性や機械的安定性の向上を図る目的で、カチオン性ポリマーに非イオン性ポリマーを併用し用いても良い。非イオン性ポリマーとしては、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、可溶性澱粉等の半合成水溶性高分子；前述の非イオン性モノマーを重合して得られる、例えばポリビニルアルコール等の合成水溶性高分子が好ましい。非イオン性ポリマーの使用量は、全ビニルモノマー 100 重量部に対して、0～100 重量部用いることが好ましく、0～50 重量部用いることがさらに好ましい。

<ポリマー粒子 (B)>

本発明で用いられるポリマー粒子 (B) は、ガラス転移温度 (T_g) が 90℃ 以下が好ましく、80℃ 以下が更に好ましい。ポリマーの T_g が 90℃ 以下であると、紙の製造工程において、紙に含有された内添用紙質向上剤の一部ないし全量が溶融するため、剛度向上性能の点から好ましい。下限は特に制限はないが、-10℃ 以上が好ましい。特にカチオン性ポリマーが合成系の場合には、 T_g が 90℃ 以下であることが好ましい。

共重合体の T_g は、「高分子の力学的性質」(化学同人出版 1969) の「2.4 共重合体のガラス転移の式」に基づいて、算出することが出来る。 T_g は、「POLYMER HANDBOOK Fourth Edition 1999 by John Wiley & Sons, Inc.」記載の数値を用いた。

$$1/T_g = \sum W_n / T_{g_n}$$

(T_g : 共重合体のガラス転移温度

T_{g_n} : 単独重合体のガラス転移温度

W_n : 重量分率)。

本発明で用いられるポリマー粒子は、ビニルモノマー由来の構成単位を含有するものである。構成するビニルモノマーのポリマー粒子中の含有量は特に限定はないが、50～100モル%が好ましく、特に80～100モル%が好ましい。ビニルモノマーとしては、ビニル化合物、ビニレン化合物、ビニリデン化合物、環状オレフィンが含まれ、下記に記載するものが好ましく挙げられる。

(1) (メタ) アクリル酸メチル ((メタ) アクリルとは、アクリル、メタクリル又はその混合物を示す。以下同じ。)、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸 t -ブチル等の好ましくは炭素数1～12、更に好ましくは炭素数1～4のアルキル基を有する(メタ) アクリル酸アルキルエステル類；

(2) 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル及びピバリン酸ビニル等の炭素数1～18、好ましくは炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖の脂肪酸とビニルアルコールとのエステルからなる脂肪酸ビニルエステル類；

(3) (メタ) アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、2-(メタ) アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ) アクリロイルプロパンスルホン酸、2-(メタ) アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、等の重合性不飽和基を有するアニオン性モノマー又はその塩が挙げられる。マレイン酸、フマル酸、イタコン酸のようなポリカルボン酸は、酸無水物、部分エステル、並びに部分アミド又はそれらの混合物を含む。「塩」としては、例えば、アルカリ金属塩(ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等)、アルカリ土類金属塩(カルシウム塩、マグネシウム塩、

バリウム塩等)、アンモニウム塩(第四級アンモニウム塩、第四級アルキルアンモニウム塩等)等が挙げられる。中でもナトリウム塩が最も安価であり好ましい。

(4) (メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルアセトアミド等の重合性不飽和基を有するノニオン性親水性基含有モノマーが挙げられる。

(5) N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、等の重合性不飽和基を有するアミノ基含有モノマー又はその酸中和物もしくはその四級化物等を具体的に挙げることができる。酸中和物を得るための好ましい酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、ギ酸、マレイン酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、アジピン酸、乳酸等が挙げられ、四級化剤としては、塩化メチル、塩化エチル、臭化メチル、ヨウ化メチル等のハロゲン化アルキル、硫酸ジメチル、硫酸ジエチル、硫酸ジ-n-プロピル等の一般的なアルキル化剤が挙げられる。

(6) スチレン、 α -メチルスチレン

上記のビニルモノマー中、低級脂肪酸ビニルエステル類を用いるのが、紙の剛度を向上させるのに最も好ましい。本発明に用いられるポリマー粒子の製造方法

としては、乳化重合、懸濁重合又は分散重合により得ることが出来る。

(ポリマーエマルション)

本発明において、エマルションには、前述のポリマー粒子(B)を、取り扱い易さの点から、固形分濃度で、好ましくは5～60重量%または10～60重量%、より好ましくは15～55重量%含有する。ポリマー粒子(B)の平均粒子径は、エマルションの安定性、パルプへの吸着性等の点から0.01～50 μ mが好ましく、0.1～30 μ mが更に好ましく、特に0.2～20 μ mが好ましい。固形分濃度は実施例の記載の方法で測定する。

本発明の紙質向上剤では、ポリマー粒子(B)の重合安定性の点とポリマー粒子(B)をパルプに効果的に吸着させ、パルプシートの剛度を向上させるために、エマルション中の天然系カチオン性ポリマー(A)または合成系カチオン性ポリマー(A')の比率が、ポリマー粒子(B)100重量部に対して5～200重量部、更に5～150重量部、特に7～120重量部であることが好ましい。この比率において、ポリマー粒子(B)の重量は、ポリマーを構成する全モノマーの合計の重量とする。

ポリマー粒子(B)をパルプに効果的に吸着させるとともに天然系カチオン性ポリマー(A)または合成系カチオン性ポリマー(A')による剛度向上の補助的效果を得るために、天然系カチオン性ポリマー(A)または合成系カチオン性ポリマー(A')の比率が、ポリマー粒子(B)100重量部に対して5～500重量部、更に7～500重量部、特に10～500重量部であることが好ましい。

本発明のエマルションは、分散媒を好ましくは40～90重量%、更に好まし

くは45～85重量%含有する。分散媒は水であることが好ましいが、炭素数1～4の低級アルコールを含有していてもよい。低級アルコールとしては、炭素数1～3のメチル、エチル、イソプロピルアルコール等が挙げられる。

天然系カチオン性ポリマー(A)または合成系カチオン性ポリマー(A')による剛度向上の補助的効果を得るために、天然系カチオン性ポリマー(A)または合成系カチオン性ポリマー(A')の比率が、ポリマー粒子(B)100重量部に対して5～500重量部、更に7～500重量部、特に30～500重量部であることが好ましい。

更に、防腐剤、殺菌剤の他、添加剤として炭酸カルシウム、タルク、ホワイカーボン等の充填剤、顔料等を含有していてもよい。

(内添用紙質向上剤の製造)

本発明の内添用紙質向上剤には、前述のビニルモノマーを重合して得られるポリマー粒子(B)のエマルション(サスペンション、水分散体)を用いる。

ポリマー粒子(B)の重合方法は、分散又は乳化安定剤として、一般のアニオン性、カチオン性、ノニオン性又は両性の界面活性剤、天然、半合成若しくは合成のアニオン性、ノニオン性、又は前述のカチオン性ポリマー等を用いる、乳化重合法、懸濁重合法、又は分散重合法が好ましい。

例えば、ポリオキシエチレンドデシルエーテル硫酸エステルナトリウム塩、ドデシルエーテル硫酸エステルナトリウム等の陰イオン界面活性剤；トリメチルスチアリルアンモニウムクロリド及びカルボキシメチルジメチルセチルアンモニウム等の陽イオン性及び両性の界面活性剤；ショ糖モノステアレート、ショ糖ジラウレート等のショ糖脂肪酸エステル、ソルビタンモノステアレート等のソルビタ

ンエステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等のソルビタンエステル、ポリオキシアルキレン付加物、脂肪族アルコールのポリオキシアルキレン付加物等のノニオン性界面活性剤；デンプン及びその誘導体、エチルセルロース等のセルロースエーテル、セルロースアセテート等のセルロースエステル、セルロース誘導体等の天然及び半合成ポリマー；ポリビニルアルコール及びその誘導体、マレイン化ポリブタジエン等の合成ポリマーが挙げられる。

これらの中でも、前述の天然系カチオン性ポリマー（A）または合成系カチオン性ポリマー（A'）の存在下で、ビニルモノマーを重合する乳化重合法、懸濁重合法、又は分散重合法により製造されたものが好ましく、特に乳化重合法が好ましい。

ビニルモノマーは、反応溶媒 100 重量部に対して、1～70 重量部、更に 1.5～60 重量部、特に 8～57 重量部用いることが好ましい。反応溶媒としては、水又は低級アルコールが好ましく挙げられる。

重合開始剤としては、溶媒中に均一に溶解する過酸化物、有機又は無機過酸若しくはその塩、アゾビス系化合物の単独或いは還元剤との組合せによるレドックス系のものが用いられ、それらの代表的な例としては、例えば、*t*-ブチルパーオキシド、*t*-アミルパーオキシド、クミルパーオキシド、アセチルパーオキシド、プロピオニルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ベンゾイルイソブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、シクロヘキシルハイドロパーオキシド、テトラリンハイドロパーオキシド、*t*-ブチルパーアセテート、*t*-ブチルパーベンゾエート、ビス（2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート）、2,2'-アゾビスイソブ

チロニトリル、フェニルアゾトリフェニルメタン、2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩、2,2'-アゾビス〔2-（5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル）プロパン〕二塩酸塩、2,2'-アゾビス〔2-（2-イミダゾリン-2-イル）プロパン〕二塩酸塩、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、過硫酸塩とトリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアニリン等の第3級アミンとの組合せ等が挙げられる。重合開始剤の使用量は、用いる系により異なるが、ビニルモノマー100重量部に対して、0.05～3重量部用いることが好ましい。

反応温度は、好ましくは30～90℃、反応時間は、好ましくは30分～10時間位である。

本発明では、反応終了後のエマルションを、そのまま内添用紙質向上剤として用いることが出来る。

天然系カチオン性ポリマー（A）または合成系カチオン性ポリマー（A'）以外の分散又は乳化安定剤を用いた場合、重合後、エマルション中に、天然系カチオン性ポリマー（A）または合成系カチオン性ポリマー（A'）を、好ましくは室温で添加し、混合する。天然系カチオン性ポリマー（A）または合成系カチオン性ポリマー（A'）を分散剤または乳化安定剤に用いた場合でも、重合後、エマルジョン中に、さらに天然系カチオン性ポリマー（A）または合成系カチオン性ポリマー（A'）を添加してもよい。

本発明において、重合安定性や機械的安定性、貯蔵安定性等を向上させるため、重合時にpH調整剤等の添加剤を用いてもよい。pH調整剤としてはリン酸、酒石酸等の酸や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ水溶液が重合系

に添加される。

(紙質向上方法)

本発明において前述のエマルジョンを、パルプと、好ましくは室温で混合し、抄紙することにより、内添用紙質向上剤を、パルプシートの表面及び／又は内部に含有させたパルプシートが得られる。ポリマー粒子 (B) を含むエマルジョンと天然系カチオン性ポリマー (A) または合成系カチオン性ポリマー (A') とを別々にパルプに添加し抄紙することでも、本発明の内添用紙質向上剤を、パルプシートの表面及び／又は内部に含有させたパルプシートが得られる。

内添用紙質向上剤の添加量としては固形分換算で、パルプ 100 重量部に対し 0.05 ~ 20 重量部が好ましく、0.1 ~ 10 重量部がさらに好ましい。剛度と嵩向上性能の点から内添量が 0.05 重量部以上が好ましく、またパルプシート本来の性能の点から 20 重量部以下が好ましい。

後述する測定法により、剛度の向上率は、紙質剛度向上剤未添加のパルプシートを対照として、パルプ 100 重量部に対して内添用紙質向上剤を 0.5 ~ 1.0 重量部用いた時に、剛度が少なくとも 1 % 向上することが好ましく、少なくとも 2.5 % 向上することが更に好ましい。

本発明の内添とは、パルプシートを製造する過程、つまり抄紙時において、パルプスラリーに添加する剤として用いられることを意味する。その添加場所としては、パルプ原料の稀薄液が金網上を進む間に濾水されて紙層を形成する抄紙工程以前で、パルパーやリファイナー等の離解機や叩解機、マシンチェストやヘッドボックスや白水タンク等のタンク、あるいはこれらの設備と接続された配管中に添加してもよいが、リファイナー、マシンチェスト、ヘッドボックスで添加す

る等、均一にパルプ原料にブレンドできる場所が望ましい。

本発明の内添用紙質向上剤を用いて得られたパルプシートは、新聞用紙、非塗工印刷用紙、微塗工印刷用紙、塗工印刷用紙、情報用紙、段ボール用紙、白板紙に好適に用いられる。

カチオン基を有する天然系カチオン性ポリマー（A）または合成系カチオン性ポリマー（A'）と少なくともビニルモノマー由来の構成単位を含有するポリマー粒子（B）とを含むエマルションからなる内添用紙質向上剤を添加して抄紙することにより、剛度又は嵩の高い、あるいは両者とも高いパルプシート、特に剛度の高いパルプシートを得ることができる。

実施例

以下の製造例、実施例において、%及び部は、特に記載しなければ重量%、重量部を表わす。

<エマルションの製造例>

・エマルション I

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹き込み口、攪拌機を備えた 2 L フラスコに、カチオン性澱粉 A [N% = 0.6%, 7% 水溶液粘度 260 mPa・s (50℃、B 型粘度計、ローター No. 2、60 rpm)] 48.2 g、イオン交換水 695.0 g を仕込み、90℃ に加熱し溶解した。冷却後、エマルゲン 150（非イオン性界面活性剤、20% 水溶液、花王（株）製）29.3 g と、あらかじめイオン交換水 17.2 g に 75% リン酸水溶液 1.9 g と 4% 水酸化ナトリウム 45.0 g を混合した水溶液を添加した後、120 rpm で攪拌し、窒素を吹き込みながら、60℃ に昇温し、30 分間保持した。次いで、酢酸ビニル

(信越酢酸ビニル(株)製) 20.4 g、開始剤(V-50、アゾ系開始剤、和光純薬(株)製) 1.1 gをイオン交換水29.6 gに溶解したものを添加し、15分間保持した。次いで、77℃に昇温した後、酢酸ビニル409.3 g、メタクリル酸(三菱レイヨン(株)製) 11.0 gの混合物、及び開始剤(V-50) 0.9 gをイオン交換水210 gに溶解したものを、それぞれ別々の滴下ロータから3時間かけ滴下、重合を行った。次いで82℃に昇温し1時間熟成した後、冷却し、取り出した。

固形分濃度30.8%、平均粒子径2.63 μm のカチオン性エマルションIを得た。

・エマルションII

エマルションIの製造法に準じ、同様の装置を用い、カチオン性澱粉A〔N% = 0.6%、7%水溶液粘度260 mPa·s (50℃、B型粘度計、ロータリーNo. 2、60 rpm)〕48.2 g、ポリビニルアルコール(GL-05、重合度500、鹸化度88 mol%、日本合成化学(株)製) 8.1 g、イオン交換水585.2 gを仕込み、90℃に加熱し溶解した。冷却後、エマルゲン150 (非イオン性界面活性剤、20%水溶液、花王(株)製) 29.3 gと、あらかじめイオン交換水17.2 gに75%リン酸水溶液1.9 gと4%水酸化ナトリウム45.0 gを混合した水溶液とを添加した後、120 rpmで攪拌し、窒素を吹き込みながら、60℃に昇温し、30分間保持した。次いで、酢酸ビニル(信越酢酸ビニル(株)製) 20.4 g、開始剤(V-50、アゾ系開始剤、和光純薬(株)製) 1.1 gをイオン交換水29.6 gに溶解したものを添加し、15分間保持した。次いで、77℃に昇温した後、酢酸ビニル205.0 g、メ

タクリル酸（三菱レイヨン（株）製）5.5 g、ジメチルアクリルアミド（試薬、和光純薬（株）製）6.6 gの混合物、及び開始剤（V-50）0.35 gをイオン交換水101 gに溶解したものを、それぞれ別々の滴下ロートから3時間かけ滴下、重合を行った。次いで82℃に昇温し1時間熟成した後、冷却し、取り出した。

固形分濃度23.5%、平均粒子径0.52 μm のカチオン性エマルションIIを得た。

・エマルションIII~XIII、XV~XVII

エマルションIIに準じ、カチオン性ポリマー及びポリマー粒子（B）のモノマー組成を表1、表2に示すように変更しそれぞれを合成した（なお、ポリビニルアルコールはカチオン性ポリマー100重量部に対して16.8重量部の比率で用いた。イオン交換水の量は適宜変更した）。

・エマルションXIV

カチオン性ポリマーを除いた以外は、エマルションIIの重合法及びモノマー組成に準じ、合成した。固形分濃度17.7%、平均粒子径1.85 μm のエマルションXIVを得た。

・エマルションXVIII

エマルションIの製造法に準じ、同様の装置を用い、カチオン性澱粉A〔N% = 0.6%、7%水溶液粘度260 mPa·s（50℃、B型粘度計、ローターNo. 2、60 rpm）〕28.9 g、ポリビニルアルコール（GL-05、重合度500、鹼化度88 mol%、日本合成化学（株）製）4.8 g、イオン交換水539.7 gを仕込み、90℃に加熱し溶解した。冷却後、エマルゲン15

0（非イオン性界面活性剤、20%水溶液、花王（株）製）21.3gと、あらかじめイオン交換水10.2gに75%リン酸水溶液1.1gと4%水酸化ナトリウム26.6gを混合した水溶液とを添加した後、120rpmで攪拌し、窒素を吹き込みながら、60℃に昇温し、30分間保持した。次いで、酢酸ビニル（信越酢酸ビニル（株）製）10.7g、開始剤（V-50、アゾ系開始剤、和光純薬（株）製）1.0gをイオン交換水9.0gに溶解したものを添加し、15分間保持した。次いで、77℃に昇温し、1時間熟成した後、冷却し、取り出した。

固形分濃度7.9%、平均粒子径0.20 μ mのカチオン性エマルションXVIIIを得た。

・エマルションXIX

エマルションIの製造法に準じ、同様の装置を用い、カチオン性澱粉A〔N%=0.6%、7%水溶液粘度260mPa \cdot s（50℃、B型粘度計、ローターNo.2、60rpm）〕28.9g、ポリビニルアルコール（GL-05、重合度500、鹼化度88mol%、日本合成化学（株）製）4.8g、イオン交換水539.7gを仕込み、90℃に加熱し溶解した。冷却後、エマルゲン150（非イオン性界面活性剤、20%水溶液、花王（株）製）21.3gと、あらかじめイオン交換水10.2gに75%リン酸水溶液1.1gと4%水酸化ナトリウム26.6gを混合した水溶液とを添加した後、120rpmで攪拌し、窒素を吹き込みながら、60℃に昇温し、30分間保持した。次いで、酢酸ビニル（信越酢酸ビニル（株）製）10.7g、開始剤（V-50、アゾ系開始剤、和光純薬（株）製）1.0gをイオン交換水9.0gに溶解したものを添加し、1

5 分間保持した。次いで、77℃に昇温した後、酢酸ビニル54.3g、メタクリル酸（三菱レイヨン（株）製）1.6g、ジメチルアクリルアミド（試薬、和光純薬（株）製）1.9gの混合物、及び開始剤（V-50）0.85gをイオン交換水130gに溶解したものを、それぞれ別々の滴下ロートから3時間かけ滴下、重合を行った。次いで82℃に昇温し1時間熟成した後、冷却し、取り出した。

固形分濃度13.1%、平均粒子径0.43 μ mのカチオン性エマルションXIXを得た。

・エマルションII-I

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹き込み口、攪拌機を備えた2Lフラスコに、カチオン性ポリビニルアルコール〔PVA C-118、N%=0.3%、7%水溶液粘度67mPa \cdot s（50℃、B型粘度計、ローターNo. 1、60rpm）、（株）クラレ製〕70g、イオン交換水570gを仕込み、90℃に加熱し溶解した。冷却後、エマルゲン150（非イオン性界面活性剤、20%水溶液、花王（株）製）30gと、4%酒石酸11.4g（試薬、和光純薬工業（株）製）を添加（添加後の全系のpHは4.0）した後、120rpmで攪拌し、窒素を吹き込みながら、60℃に昇温し、30分間保持した。次いで、酢酸ビニル（信越酢酸ビニル（株）製）20g、開始剤（V-50、アゾ系開始剤、和光純薬（株）製）0.2gをイオン交換水10gに溶解したものを添加し、15分間保持した。次いで、75℃に昇温した後、酢酸ビニル380g、および開始剤（V-50）0.8gをイオン交換水160gに溶解したものを、それぞれ別々の滴下ロートから3時間かけ滴下、重合を行った。次いで82℃に昇温し1時間熟成

した後、冷却し、取り出した。

固形分濃度 36.3%、平均粒子径 5.68 μm のカチオン性エマルションII-Iを得た。

・エマルションII-II

エマルションII-Iの製造法に準じ、酢酸ビニルを、酢酸ビニル/メタクリル酸/ジメチルアクリルアミド=94.9/2.32/2.78（重量比）に変え、カチオン性ポリビニルアルコールを除き製造した（なお、イオン交換水の量は適宜変更した）。エマルションII-IIは、固形分濃度 17.7%、平均粒子径 1.85 μm であった。

・エマルションII-III

エマルションII-Iの製造法に準じ、カチオン性ポリビニルアルコールを、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコール（PVA M-115、N%=0%、重合度 1500（株）クラレ製）に変え、酢酸ビニルを、スチレン/メタクリル酸ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド=95/5（重量比）に変えて製造した。（なお、イオン交換水の量は適宜変更した）エマルションII-IIIは、固形分濃度 32%、平均粒子径 5.52 μm であった。

・エマルションIII-I

イオン交換水を 468.0 g、エマルゲン 150 を 175.8 g 用いた以外はエマルジョンXVIIIの重合法及びモノマー組成に準じ、合成した。固形分濃度 19.5%、平均粒子径 0.22 μm のエマルジョンIII-Iを得た。

・エマルションIII-II

イオン交換水 556.8 g、エマルゲン 150 の代わりにポリオキシエチレン

(50) ステアリルエーテル 35.2 g を用いた以外はエマルジョン XVIII の重合方法及びモノマー組成に準じ、合成した。固形分濃度 20.7%、平均粒子径 0.23 μm のエマルジョン III-II を得た。

<物性測定方法>

(1) 固形分濃度

エマルション中の固形分濃度は、試料 1 g を赤外水分計 (Kett, Infrared Moisture Determination Balance, FD-240) にて、150℃、20 分間加熱条件で測定した。

(2) 平均粒子径の測定方法

エマルション中の分散粒子の平均粒子径は、レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置 LA-910 ((株)堀場製作所製) にて測定した。平均粒子径はメジアン径を用いた。但しこの測定法方法で 0.4 μm 未満の粒子は測定精度の点から動的光散光粒径分布測定装置 N4Plus (ベックマンコールター(株)) で測定した。この場合、平均粒子径はユニモーダル法 (キュウムラント法) により求めた。

(3) 窒素含量の測定方法

JIS K 8001 法に従い、カチオン性ポリマーの窒素含量を求めた。

(4) 粘度の測定方法

カチオン性ポリマーの粘度 (7 重量%) は、B 型粘度計 (60 rpm、50℃) を用いて測定した。ローターは、測定粘度により適宜選択した。

実施例 1 ~ 28

上記エマルションからなる紙質向上剤 (以下、剤ともいう) を用いて、下記パルプ原料により抄紙した場合の剛度と嵩高性の向上を評価した。結果を表 1、2

に示す。

〔パルプ原料〕

パルプ原料としては、LBKP（広葉樹晒パルプ）を、25℃で叩解機にて離解、叩解して1%のLBKPスラリーとしたヴァージンパルプを用いた。このもののカナダ標準濾水度（JIS P 8121）は410mlであった。

〔抄紙方法〕

ヴァージンパルプスラリーを抄紙後のパルプシートのパルプ坪量が70g/m²±1g/m²になるように量り取り、次いで表1に示すように、本発明の実施例又は比較例の内添用紙質向上剤をパルプ100部当たり有効分〔天然系カチオン性ポリマー（A）または合成系カチオン性ポリマー（A'）とポリマー粒子（B）の総量〕で0.5%～5%内添し、角型タッピ抄紙機にて80メッシュワイヤー（面積625cm²）で抄紙し、パルプシートを得た。抄紙後のシートは、3.5kg/cm²で5分間プレス機にてプレスし、鏡面ドライヤーを用い105℃で2分間乾燥した。乾燥されたパルプシートを23℃、湿度50%の条件で1日間調湿してから紙の緊度、クラークこわさを以下の方法で測定した。抄紙は各5枚、測定値は10回／紙1枚の平均値である。

〔評価項目・方法〕

・剛度向上率

紙質向上剤を内添した紙と無添加の紙について、それぞれクラークこわさ（JIS P 8143法による）を求め、下式にて算出する。結果を表1、2に示すが、実施例では内添量5%で剛度が7.6%以上、内添量0.5%では剛度が2.6%以上向上しているのに対し、比較例では内添量5%で剛度の向上は4.8%

以下、内添量 0.5 % では剛度の向上は 1.6 % 以下である。

剛度向上率 (%) = (剤を内添した紙のクラークこわさ / 剤無添加紙のクラークこわさ - 1) × 100

・嵩向上率：

紙質向上剤を内添した紙と無添加の紙について、それぞれ緊度 (J I S P 8 1 1 8 による) を求め、下式にて算出する。

嵩向上率 (%) = (1 / 剤を内添した紙の緊度 - 1 / 剤無添加紙の緊度) / (1 / 剤無添加紙の緊度) × 100

表1

| | カチオン性ポリマー(A) | | | ポリマー粒子(B) | | | | エマルジョン | | | | 抄紙性能 | | | |
|----|------------------|-----------|---------------|--------------------------|----------|------------|---------------|------------------------|----------------|----------------------------------|------------------|-------------------|------------|------------------|-------------|
| | 種類 ¹⁾ | N% (%) | 粘度 (mPa·s) | モ/マ-組成 ²⁾ (%) | | | | T _g (°C) | N _h | (A)の 添加量 ³⁾ (%) | 固形分 濃度 (%) | 平均 粒子径 (μm) | 内添量 (%) | 剛度 向上率 (%) | 嵩向上率 (%) |
| | | | | モ/マ-(1) | モ/マ-(2) | モ/マ-(3) | モ/マ-(4) | | | | | | | | |
| 1 | カチオン化澱粉A | 0.6 | 260 | VAc 98.79 | MAA 1.21 | — | — | 33 | I | 11 | 30.8 | 2.63 | 5.0 | 13.1 | 3.35 |
| 2 | カチオン化澱粉A | 0.6 | 260 | VAc 94.9 | MAA 2.32 | DMAAm 2.78 | — | 36 | II | 20 | 23.5 | 0.52 | 0.5 | 5.1 | 3.13 |
| 3 | カチオン化澱粉A | 0.6 | 260 | VAc 94.9 | MAA 2.32 | DMAAm 2.78 | — | 36 | II | 20 | 23.5 | 0.52 | 5.0 | 8.6 | 3.97 |
| 4 | カチオン化HEC | 0.4 | 2210 | St 65 | MAA 1.21 | BMA 33.79 | — | 69 | X I | 20 | 24.3 | 1.63 | 0.5 | 5.2 | 3.64 |
| 5 | カチオン化HEC | 0.4 | 2210 | St 65 | MAA 1.21 | BMA 33.79 | — | 69 | X I | 20 | 24.3 | 1.63 | 1.0 | 7.9 | 4.76 |
| 6 | カチオン化澱粉A | 0.6 | 260 | VAc 49.58 | MAA 2.43 | DMAAm 2.91 | ビナリ酸とニル 45.08 | 59 | IX | 20 | 33.3 | 1.45 | 0.5 | 4.9 | 3.64 |
| 7 | カチオン化澱粉A | 0.6 | 260 | VAc 49.58 | MAA 2.43 | DMAAm 2.91 | ビナリ酸とニル 45.08 | 59 | IX | 20 | 33.3 | 1.45 | 5.0 | 12.2 | 2.45 |
| 8 | カチオン化セルロース | 0.5 | 1280 | MMA 70 | MAA 1.21 | BA 28.79 | — | 40 | I | 20 | 23.3 | 1.72 | 0.5 | 5.0 | 3.45 |
| 9 | カチオン化セルロース | 0.5 | 1280 | MMA 70 | MAA 1.21 | BA 28.79 | — | 40 | I | 20 | 23.3 | 1.72 | 1.0 | 8.9 | 5.31 |
| 10 | カチオン化澱粉A | 0.6 | 260 | VAc 94.66 | MAA 1.21 | DMAAm 1.45 | — | 34 | X | 10 | 39.0 | 0.94 | 0.5 | 10.5 | 3.40 |
| 11 | カチオン化澱粉A | 0.6 | 260 | VAc 94.66 | MAA 1.21 | DMAAm 1.45 | — | 34 | X | 10 | 39.0 | 0.94 | 5.0 | 26.0 | 5.46 |
| 12 | カチオン化澱粉A | 0.6 | 260 | VAc 100 | — | — | — | 32 | X III | 10 | 32.7 | 0.66 | 0.5 | 5.3 | 3.94 |
| 13 | カチオン化澱粉A | 0.6 | 260 | VAc 100 | — | — | — | 32 | X III | 10 | 32.7 | 0.66 | 5.0 | 25.9 | 7.19 |
| 14 | I-ZK-36 | 0.35 | 1130 | VAc 100 | — | — | — | 32 | V | 20 | 23.9 | 0.53 | 0.5 | 6.4 | 2.14 |
| 15 | I-ZK-36 | 0.35 | 1130 | VAc 100 | — | — | — | 32 | V | 20 | 23.9 | 0.53 | 1.0 | 9.7 | 2.34 |
| 16 | I-ZK-100 | 0.2 | 2500 | VAc 94.9 | MAA 2.32 | DMAAm 2.78 | — | 36 | IV | 20 | 20.5 | 12.7 | 0.5 | 3.2 | 1.76 |
| 17 | I-ZK-100 | 0.2 | 2500 | VAc 94.9 | MAA 2.32 | DMAAm 2.78 | — | 36 | IV | 20 | 20.5 | 12.7 | 1.0 | 24.6 | 1.65 |
| 18 | カチオン化澱粉B | 0.8 | 2000 | VAc 94.9 | MAA 2.32 | DMAAm 2.78 | — | 36 | III | 20 | 23.3 | 0.52 | 5.0 | 8.5 | 5.47 |
| 19 | I-ZK-250 | 0.2 | 52 | VAc 94.9 | MAA 2.32 | DMAAm 2.78 | — | 36 | VII | 102 | 22.0 | 19.4 | 0.5 | 2.6 | 5.38 |
| 20 | I-ZK-250 | 0.2 | 52 | VAc 94.9 | MAA 2.32 | DMAAm 2.78 | — | 36 | VII | 102 | 22.0 | 19.4 | 2.0 | 9.3 | 4.71 |

実施例

実施例

表2

| | カチオン性ポリマー(A) | | | | ポリマー粒子(B) | | | | エマルジョン | | | | 抄紙性能 | | |
|-----|------------------|-----------|---------------|--------------------------|-----------|------------|------------------------|------|----------------------------------|------------------|-------------------|------------|------------------|-------------|-------|
| | 種類 ¹⁾ | N% (%) | 粘度 (mPa·s) | モ/マ-組成 ²⁾ (%) | | | T _g (°C) | No. | (A)の 添加量 ³⁾ (%) | 固形分 濃度 (%) | 平均 粒子径 (μm) | 内添量 (%) | 剛度 向上率 (%) | 嵩向上率 (%) | |
| | | | | モ/マ-(1) | モ/マ-(2) | モ/マ-(3) | | | | | | | | | |
| 実施例 | 21 | エ-スK-500 | 0.2 | 4850 | VAc 94.9 | MAA 2.32 | DMAAm 2.78 | 36 | VI | 20 | 23.4 | 13.1 | 0.5 | 22.3 | 0.94 |
| | 22 | エ-スK-500 | 0.2 | 4850 | VAc 94.9 | MAA 2.32 | DMAAm 2.78 | 36 | VI | 20 | 23.4 | 13.1 | 1.0 | 12.6 | 1.67 |
| | 23 | カチオン化澱粉A | 0.6 | 260 | VAc 94.9 | MAA 2.32 | DMAAm 2.78 | 36 | VIII | 41 | 23.7 | 0.42 | 0.5 | 12.1 | 5.86 |
| | 24 | カチオン化澱粉A | 0.6 | 260 | VAc 94.9 | MAA 2.32 | DMAAm 2.78 | 36 | VIII | 41 | 23.7 | 0.42 | 5.0 | 7.8 | 6.32 |
| | 25 | カチオン化澱粉A | 0.6 | 260 | VAc 98.55 | DMAAm 1.45 | — | 33 | XII | 10 | 29.5 | 0.43 | 0.5 | 7.6 | 5.20 |
| | 26 | カチオン化澱粉A | 0.6 | 260 | VAc 98.55 | DMAAm 1.45 | — | 33 | XII | 10 | 29.5 | 0.43 | 5.0 | 9.1 | 6.90 |
| | 27 | カチオン化澱粉A | 0.6 | 260 | VAc 100 | — | — | 32 | XVIII | 315 | 7.9 | 0.20 | 4.0 | 11.8 | 4.9 |
| | 28 | カチオン化澱粉A | 0.6 | 260 | VAc 94.9 | MAA 2.32 | DMAAm 2.79 | 36 | XIX | 49 | 13.1 | 0.43 | 1.6 | 10.5 | 6.2 |
| 比較例 | 1 | 無添加 | — | — | VAc 94.9 | MAA 2.32 | DMAAm 2.78 | 33 | XIV | — | 17.7 | 1.85 | 5.0 | -2.4 | -0.06 |
| | 2 | PVA-2 | 0.3 | 11 | VAc 99.13 | AA 0.87 | — | 33 | XV | 53.5 | 28.6 | 4.37 | 0.5 | 1.6 | 0.08 |
| | 3 | PVA-2 | 0.3 | 11 | VAc 99.13 | AA 0.87 | — | 33 | XV | 53.5 | 28.6 | 4.37 | 5.0 | 4.8 | 1.34 |
| | 4 | PVA-1 | — | 15 | St 95 | GMAC 5 | — | >100 | XVI | 10 | 41.5 | 4.35 | 0.5 | 0.7 | 0.71 |
| | 5 | PVA-1 | — | 15 | St 95 | GMAC 5 | — | >100 | XVI | 10 | 41.5 | 4.35 | 1.0 | -9.4 | 0.1 |
| | 6 | PVA-1 | — | 15 | St 95 | GMAC 5 | — | >100 | XVII | 15 | 32.0 | 5.52 | 0.5 | -5.6 | 1.45 |
| | 7 | PVA-1 | — | 15 | St 95 | GMAC 5 | — | >100 | XVII | 15 | 32.0 | 5.52 | 5.0 | -11.2 | 1.33 |

(注)

1) 各カチオン性ポリマーは以下の通りである。

- ・カチオン化H E C : 和光純薬 (株) 製
- ・カチオン化セルロース : 和光純薬 (株) 製
- ・エースK-36、K-100、K-250、K-500 : カチオン化澱粉 (王子コーンスターチ (株) 製)
- ・カチオン化澱粉B : $N\% = 0.8\%$ 、7%水溶液粘度 $2000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$
- ・PVA-1 : メルカプト変性ポリビニルアルコール (M-115、重合度1500、クラレ (株) 製)
- ・PVA-2 : カチオン化ポリビニルアルコール (C-506、重合度600、クラレ (株) 製)

2) 各モノマーは以下の通りである。

- ・VAc : 酢酸ビニル
- ・St : スチレン
- ・MAA : メタクリル酸
- ・AA : アクリルアミド
- ・GMAC : メタクリル酸ヒドロキシプロピルメチルアンモニウムクロライド
- ・DMAAm : ジメチルアクリルアミド
- ・MMA : メタクリル酸メチル
- ・BMA : メタクリル酸ブチル
- ・BA : アクリル酸ブチル

3) (A) の添加量は、ポリマー粒子 (B) のモノマー組成におけるビニルモノ

マーに対する重量％である。

実施例 29 ～ 30

実施例 1 と同様に表 3 の紙質向上剤を用いて、下記パルプ原料により抄紙した場合の剛度と嵩高性の向上を評価した。結果を表 3 に示す。本発明の紙質向上剤は、比較的少ないカチオン系ポリマーの使用量でも、紙質向上効果が得られる。

表3

| | カチオン性ポリマー(A') | | | ポリマー粒子(B) | | エマルジョン | | | | 抄紙性能 | | |
|-----|---------------|-----------|------------|----------------------|--|--------|-----------------------------|-----------|------------|---------|-----------|------------|
| | 種類 | 窒素含量 (%) | 粘度 (mPa·s) | モノマー組成 ¹⁾ | Tg (°C) | No. | (A')の ²⁾ 添加量 (%) | 固形分濃度 (%) | 平均粒子径 (μm) | 内添量 (%) | 剛度向上率 (%) | 高刚性向上率 (%) |
| 実施例 | 29 | PVA C-118 | 0.3 | 67 | 酢酸ビニル 100% | II-I | 17.5 | 36.3 | 5.68 | 0.5 | 2.7 | 0.84 |
| | 30 | PVA C-118 | 0.3 | 67 | 酢酸ビニル 100% | II-I | 17.5 | 36.3 | 5.68 | 5 | 6.9 | 2.67 |
| 比較例 | 8 | — | — | — | 酢酸ビニル 94.9% メタクリル酸 2.32% DMAAm 2.78% | II-II | — | 17.7 | 1.85 | 5 | -2.4 | -0.06 |
| | 9 | PVA M-115 | — | 15 | スチレン 95% GMAC 5% | II-III | 15 | 32 | 5.52 | 0.5 | -5.6 | 1.45 |
| | 10 | PVA M-115 | — | 15 | スチレン 95% GMAC 5% | II-III | 15 | 32 | 5.52 | 5 | -11.2 | 1.33 |

(注)

1) : DMAAmはジメチルアクリルアミド、GMACはメタクリル酸ヒドロキシプロピルメチルアンモニウムクロライドである。

2) : 添加量は、ポリマー粒子のモノマー組成におけるビニルモノマーに対する重量%

またエマルションIII-I、III-IIを用いても、実施例1～30と同程度の剛度向上率、嵩向上率が得られると予想される。

請求の範囲

1. 天然系カチオン性ポリマー（A）と、少なくともビニルモノマー由来の構成単位を含有するポリマー粒子（B）とを含むポリマーエマルションからなる内添用紙質向上剤。
2. 天然系カチオン性ポリマー（A）がカチオン化澱粉及びカチオン化セルロースより選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の内添用紙質向上剤。
3. ビニルモノマー由来の構成単位を含有するポリマー粒子（B）のガラス転移温度（T_g）が90℃以下である請求項1記載の内添用紙質向上剤。
4. ビニルモノマーが脂肪酸ビニルエステルである請求項1または3記載の内添用紙質向上剤。
5. 天然系カチオン性ポリマー（A）の窒素含量が0.05～1重量％である、請求項1または2記載の内添用紙質向上剤。
6. 天然系カチオン性ポリマー（A）の比率が、ポリマー粒子（B）100重量部に対して5～500重量部である請求項1記載の内添用紙質向上剤。
7. パルプシートの表面及び／又は内部に請求項1記載の内添用紙質向上剤を含有させたパルプシート。
8. パルプ100重量部に対して、内添用紙質向上剤を固形分換算で、0.05～20重量部添加して得た請求項7記載のパルプシート。
9. 水溶液（7重量％）粘度が20 mPa・s（50℃）以上であり、窒素含量が

1. 0重量%以下である合成系カチオン性ポリマー（A'）と、ビニルモノマー由来の構成単位を有するガラス転移温度（T_g）が90℃以下であるポリマー粒子（B）とを含有するポリマーエマルションからなる内添用紙質向上剤。

10. 請求項1または9記載の内添用紙質向上剤とパルプを接触させるパルプシートの紙質向上方法。

11. 請求項1または9記載の内添用紙質向上剤を抄紙時パルプスラリーに添加することよりなるパルプシートの紙質向上方法。

12. 請求項1または9記載の内添用紙質向上剤の剛度向上剤としての用途。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/10867

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ D21H17/29, D21H17/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ D21H11/00-27/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPIL, D21H17/29, D21H17/44

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | WO 00/46264 A1 (RAISIO CHEMICALS LTD.), 10 August, 2000 (10.08.00), Full text & JP 2002-536473 A & EP 1165642 A | 1-8, 10-12 |
| X | JP 2002-115197 A (Hymo Corp.), 19 April, 2002 (19.04.02), Full text (Family: none) | 9-12 |
| A | JP 54-34409 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 13 March, 1979 (13.03.79), Full text (Family: none) | 1-8, 10-12 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family |
|---|--|

Date of the actual completion of the international search
12 November, 2003 (12.11.03)

Date of mailing of the international search report
25 November, 2003 (25.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10867

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | US 4124439 A (Feldmühle AG.), 07 November, 1978 (07.11.78), Full text & JP 50-31109 A | 1-8, 10-12 |
| A | JP 2000-265389 A (Nippon Mitsubishi Oil Corp., Misawa Ceramics Kabushiki Kaisha), 26 September, 2000 (26.09.00), Full text (Family: none) | 1-8, 10-12 |
| A | JP 3-227489 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 08 October, 1991 (08.10.91), Full text (Family: none) | 9-12 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl⁷ D21H17/29, D21H17/44

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ D21H11/00-27/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI L D21H17/29 D21H17/44

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| X | WO 00/46264 A1 (RAISIO CHEMICALS LTD) 2000.08.10, 全文 & JP 2002-536473 A & EP 1165642 A | 1-8, 10-12 |
| X | JP 2002-115197 A (ハイモ株式会社) 2002.04.19, 全文 (ファミリーなし) | 9-12 |
| A | JP 54-34409 A (三洋化成工業株式会社) 1979.03.13, 全文 (ファミリーなし) | 1-8, 10-12 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.11.03

国際調査報告の発送日

25.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山崎 利直

4S

2932

電話番号 03-3581-1101 内線 3472

| C (続き). 関連すると認められる文献 | | |
|----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | US 4124439 A (Feldmühle Aktiengesellschaft) 1978.11.07, 全文 & JP 50-31109 A | 1-8, 10-12 |
| A | JP 2000-265389 A (日石三菱株式会社、ミサワセラミックス株式会 社) 2000.09.26, 全文 (ファミリーなし) | 1-8, 10-12 |
| A | JP 3-227489 A (三井東圧化学株式会社) 1991.10.08, 全文 (ファミリーなし) | 9-12 |